PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 39. 30. Juni 1900. I. Jahrgang.

INHALT.

Originalmitteilungen:
K. Tsuruta, Thermodynamische Notizen: Über Dampfdrucke, Verdampfungswärme, dreifache Punkte von Brom und von Jod. S. 417.
F. Haber, Über Wasserstoffsuperoxyd, Autoxydation und die Gaskette. S. 419.

Zusammenfassende Bearbeitungen:
R. Schenck, Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über die flüssigen Krystalle. (Schluss.) S. 425.

Besprechungen:
R. Abegg und W. Herz, Chemisches Praktikum. S. 428.
A. F. Holleman, Lehrbuch der anorganischen Chemie. S. 428.

Personalien. S. 428.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Thermodynamische Notizen: Über Dampfdrucke, Verdampfungswärme, dreifache Punkte von Brom und von Jod.

Von K. Tsuruta.

Die Mitteilung der folgenden Daten, welche der Hauptsache nach aus den Messungen von Professor Ramsay und Young mit Hilfe bekannter Formeln berechnet wurden, dürfte vielleicht manchem der Fachgenossen nützlich sein.

I. Brom.

Indem ich die Messungen in einer Kurve in Verhältnis von 2,5 mm auf ca. 1 mm Druck bezw. ca. 1° C. Temperatur eingezeichnet hatte, bekam ich die in der folgenden Tabelle gegebenen Werte des Dampfdruckes bei verschiedenen Temperaturen. Natürlich wurden mehrere solche Kurven gezeichnet, um die Fehler des Ausgleichens zu eliminieren; aber da die Werte von $\frac{dp}{dT}$ grösser werden bei höheren Temperaturen, so werden auch die Differenzen zwischen den gegebenen und den interpolierten Werten etwas beträchtlicher. Aus den so gefundenen Werten von p wurden diejenigen von $\frac{dp}{dT}$ graphisch bestimmt, ihre Mittel genommen, und schliesslich zweimal dem Ausgleichsprozesse unterworfen.

t	p mm	$\frac{dp}{dT}$ mm	t	p mm	$\frac{dp}{dT}$ mm
−16°	20,8	2,0	+15°	140,0	6,45
−14	24,8	2,3	+20	175,3	7,65
−12	29,8	2,7	+25	216,4	9,05
−10	35,5	3,1	+30	264,6	10,70
− 8	42,0	3,5	+35	323,5	12,55
− 5	51,0	2,65	+40	392,5	14,75
0	66,4	3,50	+45	470,5	17,05
+ 5	85,9	4,40	+50	559,5	19,55
+10	110,5	5,35	+55	665,3	22,40

Im Anschluss an das Vorhergehende dürfen die folgenden nützlichen Grössen hier angeführt werden:

Dreifacher Punkt (− 7,1° C.)

	fest	flüssig
p mm	45,5	45,5 [1]
$\frac{dp}{dT}$ mm	3,7	2,35

Siedepunkt (+ 58,7° C.)

$\frac{dp}{dT}$ mm	25,40.

Machen wir die Annahme, dass das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz hier gelte, so können wir aus den vorigen Daten die Verdampfungswärme des Brom etwa zwischen den Temperaturen − 7,1° C. und + 58,7° C. berechnen.

Wir suchen zunächst den Wert der Verdampfungswärme aus den vorliegenden kalorimetrischen Daten zu bestimmen.

Th. Andrews[2]) fand durch seine Versuche die Verdampfungswärme des Brom beim Siedepunkt gleich 45,60 cal. Regnault[3]) gab die Wärmequantität, welche gebraucht wird, um 1 g Brom von 0° C. in Dampf von der Temperatur + 63° (dem von ihm gefundenen Siedepunkt) zu verwandeln, gleich 50,95 cal. Zwar fällt der Siedepunkt ziemlich viel höher aus bei Regnault als bei Andrews; wenn man ihn aber als gegeben nimmt und die spezifische Wärme des flüssigen Brom gleich 0,108 cal. setzt, so findet man, dass die Verdampfungswärme des siedenden Brom 44,15 cal. gleich ist. Wir haben also als Mittel

$$(r_{lg})_{\text{Siedepunkt}} \equiv 44{,}9 \text{ cal.}$$

Dagegen ergiebt sich aus der Formel von Clausius mit Benutzung des angegebenen Wertes von $\frac{dp}{dT}$

$$(r_{lg})_{\text{Siedepunkt}} = 45{,}3 \text{ cal.},$$

welcher Wert mit dem obigen ziemlich gut übereinstimmt.[4])

1) 44,5 mm nach Prof. Ramsay und Young.
2) Th. Andrews, Scientific Papers. S. 171.
3) Nach Ostwald, Lehrbuch, Bd. II. T. I., S. 110.
4) Die Messungen und Rechnungen Streckers (Wied. Ann. Bd. 13, 1881) mögen mit in Betrachtung genommen werden.

Nach Andrews ist die spezifische Wärme des flüssigen Brom ziemlich konstant und zwar gleich 0,1071 cal. zwischen $+45^0$ und $+11^0$ C. Regnault fand sie etwas veränderlich und zwar gleich 0,1051 cal. zwischen -6^0 und $+10^0$ C., gleich 0,1129 cal. zwischen $+13^0$ und $+58^0$ C. Nehmen wir der Einfachheit wegen an, dass sie konstant sei und zwar $=0,108$ cal. Es gilt dann die bekannte thermodynamische Relation in der Form:

$$r_{lg} = \text{konst.} - (c - c_p) \cdot T,$$

wo c die spezifische Wärme des flüssigen Brom, wie erwähnt $=0,108$ cal. und c_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck des dampfförmigen Brom bedeutet, nach Strecker $=0,055$ cal. Die Konstante kann durch die Betrachtung bestimmt werden, dass r_{lg} beim Siedepunkt gleich 45,0 cal. ist. Dann haben wir

$$r_{lg} = 48,1 - 0,053 \cdot t.$$

Einige Werte von r_{lg} berechnet nach dieser Formel sind in der dritten Kolumne der nachfolgenden Tabelle gegeben.

t	Aus thermometrisch. Daten	Aus kalorimetrischen Daten	t	Aus thermometrisch. Daten	Aus kalorimetrischen Daten
-5^0	46,0	48,4	$+30^0$	45,7	46,5
0	48,4	48,1	35	45,3	46,2
+ 8	48,8	47,8	40	45,3	46,0
10	47,8	47,6	45	45,1	45,1
15	47,1	47,3	50	44,9	44,9
20	46,1	47,0	55	44,6	44,6
25	45,8	46,8			

Wenn wir die Werte in der zweiten und dritten Kolumne mit einander vergleichen, so sehen wir, dass trotz der Verschiedenheit der angenommenen Daten eine gute Übereinstimmung herrscht; die experimentellen Daten stimmen somit gleichfalls mit einander überein.

Um auch noch die Richtung der Schmelzkurve in dem dreifachen Punkte zu finden, wird man die Clausiussche Formel benutzen. Die einzige Messung über die Volumänderung beim Schmelzen, die ich in der Literatur finden konnte, rührt von Herrn M. Töpler her; nach ihm haben wir:

die Volumänderung $\equiv$ 0,0511 ccm pro g.

Dann haben wir nach Regnault
die Schmelzwärme $\equiv$ 16,185 cal.

Daraus ergiebt es sich, dass

$$\frac{dp_{ls}}{dT_{-7,1^0}} = 49,20 \text{ atmo. pro } 1^0 \text{ C.}$$

II. Jod.

Aus Messungen von Prof. Ramsay und Young wurden die folgenden Werte von p und $\frac{dp}{dT}$ für Jod bestimmt:

Fest.

t	p mm	$\frac{dp}{dT}$ mm	t	p mm	$\frac{dp}{dT}$ mm
$+60^0$	5,0	3,75	$+90^0$	26,0	0,81
65	6,3	3,05	95	34,2	0,59
70	8,3	2,35	100	44,5	0,41
75	11,0	1,85	105	58,5	0,30
80	14,5	1,45	110	75,5	0,20
85	19,5	1,10			

Flüssig.

t	p mm	$\frac{dp}{dT}$ mm	t	p mm	$\frac{dp}{dT}$ mm
$+115^0$	93	3,57	$+150^0$	292	8,57
120	111	4,03	155	336,5	9,70
125	133	4,56	160	388	10,92
130	157,5	5,19	165	446,5	12,37
135	185	5,90	170	512	13,85
140	216,5	6,66	175	587,5	15,53
145	252	7,58	180	668	17,40

Dreifacher Punkt ($+114,1^0$ C.)

	fest	flüssig
p mm	90	90
$\frac{dp}{dT}$ "	4,5	3,5

Siedepunkt ($+185,0^0$ C.)[1]

$\frac{dp}{dT}$ mm 19,4

Ebenso wie vorher konnte ich unter der Annahme des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes die folgenden Werte von Verdampfungswärme des Jod berechnen:

t	r_{lg}	t	r_{lg}	t	r_{lg}	t	r_{lg}
$+115^0$	44,8	$+135^0$	41,2	$+155^0$	41,0	$+175^0$	41,2
120	43,5	140	40,7	160	40,9	180	41,5
125	42,1	145	40,8	165	41,2	185	41,6
130	41,5	150	40,8	170	41,2		

Bei Jod wie bei Brom könnte man andererseits aus den vorhandenen kalorimetrischen Daten die Verdampfungswärme für beliebige Temperaturen berechnen, wenn die spezifische Wärme des flüssigen Jod ($=0,1082$ cal. nach Favre und Silbermann),[2] die spezifische Wärme bei konstantem Druck des dampfförmigen Jod ($=0,0336$ cal. nach Strecker), und irgend ein Wert der Verdampfungswärme, z. B. beim Siedepunkt, gegeben sind. Wir haben eine solche von Favre und Silbermann, aber man kann leider die Versuchstemperatur nicht ermitteln. Sie scheint ausserdem mit den aus den thermometrischen Daten berechneten Werten nicht vereinbar zu sein; ich musste also darauf verzichten, die auf beiden Wegen zu erhaltenden Wertreihen zu vergleichen.

Endlich kann man die Richtung der Schmelzkurve im dreifachen Punkt wie vorher bestimmen.

1) $+184,35^0$ C. nach Prof. Ramsay und Young.
2) Favre und Silbermann, C. R. XXIX. 1849.

Zunächst kann man in diesem Punkt, wie bekannt, die Schmelzwärme aus der Verdampfungswärme berechnen nach der Formel:

$$r_{sl} = r_{lg} \cdot \frac{\left(\frac{dp_{gs}}{dT}\right) - \left(\frac{dp_{lg}}{dT}\right)}{\left(\frac{dp_{lg}}{dT}\right)},$$

d. h.

$$= 12{,}92 \text{ cal.}$$

Nach der Messung M. Töplers ist

$$v_l - v_s = 0{,}0434 \text{ ccm pro g.}$$

Also

$$\frac{dp_{sl}}{dT} = 31{,}78 \text{ atmo. pro } 1^0 \text{ C.}$$

(Eingegangen 31. Mai 1900.)

Über Wasserstoffsuperoxyd, Autoxydation und die Gaskette.

Von F. Haber.

Die im Folgenden gebotene Theorie der Autoxydation in Verknüpfung mit der der Gaskette und den Potentialen des Wasserstoffsuperoxydes bewegt sich auf einem Gebiete, welches in seinen Einzelteilen litterarisch ungemein vielseitige Bearbeitung gefunden hat. Indessen habe ich geglaubt, die Litteraturnachweise im wesentlichen beiseite lassen zu dürfen, da einerseits Bodländer in einem schönen Aufsatz über die langsame Verbrennung,[1]) andererseits Bredig und Müller von Berneck[2]) in einer sehr wichtigen Experimentaluntersuchung über die anorganischen Fermente erst kürzlich die einschlägige Litteratur sorgfältig gesammelt haben. Man wird also in diesen beiden Schriften hier fehlende Verweisungen leicht finden.

Den Zusammenhang von Autoxydation und Wasserstoffsuperoxydpotentialen hat Ihle[3]) zuerst behandelt, indem er vornehmlich den Einfluss der Hydroxylkonzentration auf das Potential des Wasserstoffsuperoxydes ins Auge fasste und Rückschlüsse auf die Autoxydation daraus herleitete, eine Materie, der später Manchot[4]) eine Reihe von Versuchen und Betrachtungen gewidmet hat.

Die Zurückführung der Autoxydationsphänomene und der Gaskette auf die Gleichgewichtsbeziehung von Sauerstoff, Wasser und Wasserstoffsuperoxyd ist hingegen meines Wissens bisher nicht versucht worden.

Wenn man eine platinierte Platinelektrode in eine schwefelsaure Lösung von Wasserstoffsuperoxyd einsenkt, so beobachtet man, dass ihr Potential über dem einer Wasserstoffelektrode, unter dem einer Sauerstoffelektrode liegt, die in gleich konzentrierter wasserstoffsuperoxydfreier Schwefelsäure sich befinden. Vermehrt man den Wasserstoffsuperoxydgehalt, so beobachtet man, wie ich früher mit Grinberg[1]) gezeigt habe, dass das Potential des platinierten Platins hinabgeht. Geht man wieder auf eine wasserstoffsuperoxydärmere Lösung zurück, so beobachtet man wieder einen Anstieg, welcher dem früheren Abfall des Potentials entspricht.

In diesem Verhalten ist die charakteristische Eigenart des Wasserstoffsuperoxyds gekennzeichnet als Reduktionsmittel zu wirken. Denn jedes Reduktionsmittel wird der Elektrode, deren Potential es bestimmt, um so negativere Werte aufnötigen, je höher seine Konzentration ist. Die Reduktionswirkung des Wasserstoffsuperoxydes kann nun nach seiner chemischen Natur lediglich in der Weise geübt werden, dass Wasser und Sauerstoff gebildet wird entsprechend der Gleichung

$$MO + H_2O_2 = M + O_2 + H_2O.$$

Damit ist zugleich die dynamische Gleichung festgelegt, welche den Zusammenhang von Potential und Wasserstoffsuperoxydkonzentration darstellt. Denn da das Verschwinden eines Mols Wasserstoffsuperoxyd mit dem Verschwinden zweier Hydroxylionen oder dem Auftreten zweier Wasserstoffionen gepaart sein muss, so gilt, soweit gasförmiger Sauerstoff und Wasser als Phasen von unveränderlicher Konzentration betrachtet werden dürfen

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln C_{H_2O_2} \cdot C^2_{\overline{OH}} + \text{konst.} \qquad 1)$$

Hier bedeutet E das Potential der Elektrode, T die absolute Temperatur, $F = 96\,540$ Coulomb und ln den natürlichen Logarithmus, während der Buchstabe C die Konzentration der Substanz andeutet, bei der er steht und $\overline{OH}$ Hydroxylionen.[2])

Aus dieser dynamischen Gleichung lassen sich weitgehende Folgerungen ableiten.

Es sei zunächst an M. Traubes Ergebnis erinnert, demzufolge Wasserstoffsuperoxyd nur an der Kathode, niemals an der Anode entsteht, an ersterer aber, wie Richarz und Lonnes[3]) noch des näheren ermittelt haben, event. in dem vollen Betrage von 1 Mol pro $2F$. Dabei bleibt sekundäres Auftreten von Wasser-

1) In Ahrens' Sammlung Chemischer und Chemisch-technischer Vorträge Bd. III. S. 385.

2) Z. f. physikal. Chem. 31, S. 258. Mehrere wertvollen Hinweise verdanke ich dem brieflichen Verkehre mit meinem Freunde Bredig, dem ich die hier entwickelten Anschauungen vor längerer Zeit bereits mitgeteilt habe.

3) Z. f. physikal. Chem. 22, S. 114.

4) Göttinger Habilitationsschrift, Verlag von Veit & Co. in Leipzig 1900.

1) Z. f. anorgan. Chem. Bd. 18 (1898), S. 37.

2) Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie III. Aufl. 1899 Kap. IX.

3) Z. f. physikal. Chem. 20, S. 145.

stoffsuperoxyd z. B. durch spontanen Zerfall von Überschwefelsäure natürlich als ein Phänomen ganz anderer Art ausser Betracht.

Dieses experimentelle Resultat wird durch die Gleichung 1) direkt gefordert. Ihr zufolge sind für eine beliebige unveränderliche Hydroxylkonzentration hohe Wasserstoffsuperoxydgehalte bei tiefen, niedrige bei hohen Potentialen stabil. Während das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd in fassbarer Menge an einer anodisch polarisierten Elektrode die Schöpfung eines Zustandes bedeuten würde, der im äussersten Masse im Ungleichgewicht und somit unstabil wäre, ist an einer kathodisch polarisierten Elektrode, an der bei erheblichen Wasserstoffsuperoxydkonzentrationen Gleichgewicht besteht, die Bildung dieses Stoffes in dem Umfang zu erwarten, in welchem die Elektrizitätsmenge sie ermöglicht, d. h. 1 Mol pro $2F$.

Damit ist aber zugleich der Mechanismus der sogenannten Autoxydation — und weitergehend im wesentlichen der der Oxydation in Gegenwart von Wasser überhaupt — gegeben. Wenn man nämlich den elektrochemischen Vorgang, von welchem zuvor gehandelt wurde, die Elektrolyse sauerstoffgesättigten Wassers betrachtet, so ist sein Wesen damit gekennzeichnet, dass an der Anode 1 Atom Sauerstoff als solches entladen oder von einem oxydierbaren Körper verbraucht wird, während an der Kathode 1 Mol Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Da es nun für das Zustandekommen und die Ablaufrichtung des chemischen Vorganges keine Änderung bedingt, ob wir ihn aus dem galvanischen Element in das Reagenzglas verlegen, so geht der bündige Schluss dahin, dass bei allen von selbst in Gegenwart von Luft und Wasser freiwillig verlaufenden Oxydationen 1 Atom Sauerstoff verbraucht und gleichzeitig 1 Mol Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Denn es bedarf in diesem Falle immer nur der Vorstellung, dass der oxydable Körper als Depolarisator am einen Pol, eine indifferente Elektrode in luftgesättigter Lösung als zweiter Pol einer kurz geschlossenen Zelle verwendet werde, um den Ablauf des Oxydationsvorganges auf die von M. Traube und von Richarz und Lonnes studierten Verhältnisse kathodischer Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zurückzuführen.

Die zahlreichen Varianten, welche wir bei den hierher gehörigen Oxydationsprozessen beobachten, können nun wenigen Typen untergeordnet werden. Die erste und einfachste, aber am seltensten realisierte Möglichkeit ist die, dass je ein Mol Superoxyd neben der durch Aufnahme je eines Atoms Sauerstoffs entstandenen Menge des Oxydationsproduktes bestehen bleibt. Die Bedingung für diesen Fall — wenn er nicht im galvanischen Element sondern im Reagenzglas verwirklicht werden soll — ist eine doppelte; zunächst ist erforderlich, dass Wasserstoffsuperoxyd nicht seinerseits den oxydablen Körper verändert, der mit Luft und Wasser zusammengebracht wird. Die andere Bedingung folgt aus der Betrachtung der Umsatzgleichung

$$M + H_2O + O_2 = MO + H_2O_2$$

und ihrer dynamischen Formulierung bei welcher H_2O und O_2 als konstant behandelt werden können. Die freie Energie der Autoxydation A[1]) ist

$$A = \frac{RT}{2F}\left[ln\ k - ln\ \frac{C_{MO} \cdot C_{H_2O_2}}{C_M}\right]. \qquad 2)$$

Wenn nun C_{MO} und $C_{H_2O_2}$ von minimalen Werten aufwärts beständig wachsen, C_M aber abnimmt, so konvergiert die freie Energie gegen Null, und es ist leicht denkbar, dass sie den Nullwert bereits erreicht, ehe C_{MO} und $C_{H_2O_2}$ bis zu Werten gewachsen sind, die uns ihre analytische Erkennung und damit die Konstatierung des Reaktionsvorganges auf chemischem Wege ermöglichen.

Wir haben danach drei Fälle der Autoxydation durch Luft und Wasser zu unterscheiden. Der erste ist gegeben, wenn der Verbrauch jedes Sauerstoffatoms verknüpft ist mit der Bildung eines Mols Wasserstoffsuperoxyd, der zweite, wenn dieses Mol Wasserstoffsuperoxyd nicht bestehen bleibt, sondern mit dem oxydablen Ausgangsmaterial seinerseits in Reaktion eintritt, sodass nichts als Endprodukt resultiert, wie das oxydierte Gebilde, während eine äquivalente Menge Sauerstoff verschwunden ist. Der dritte Fall schliesslich ist der, dass die Gleichgewichtskonstante k in 2) einen Wert besitzt, der eine messbare Oxydation überhaupt nicht zu stande kommen lässt. Hier bedarf es eines Kunstgriffes, darin bestehend, dass eine Substanz hinzugefügt wird, welche Wasserstoffsuperoxyd auf das begierigste verbraucht und somit verhindert, dass das Produkt $C_{MO} \cdot C_{H_2O_2}$ in Gleichung 2) einen Wert annimmt, welcher den zweiten Logarithmus in der Klammer dem ersten gleich macht. Dies ist, um mich der Englerschen[2]) Ausdrucksweise zu bedienen, der Fall, in welchem Autoxydator und Acceptor zusammenwirken müssen, damit die Autoxydation zu stande kommt.

Es wird von Wert sein, der dynamischen Ableitung dieser Verhältnisse eine atomtheoretische folgen zu lassen, durch welche man zu denselben Ergebnissen geleitet wird. Dabei soll der Hinweis nicht unterbleiben, dass diese zweite Ableitung von einer bestreitbaren Voraussetzung ausgeht.

Die Voraussetzung, um welche es sich handelt, betrifft den Zustand des Sauerstoffs in

1) Man vergl. Haber, Graphische Thermodynamik elektrochemische Prozesse ds. Zeitschrift I, 361.

2) Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft 33, S. 1090 ff.

einer sauerstoffbeladenen Platinoberfläche wie in sauerstoffhaltigem Wasser und geht dahin, dass die atomistische Form des Sauerstoffs neben der molekularen als vorhanden und als die eigentlich wirksame betrachtet wird.[1]) Der Umfang, in welchem der Sauerstoff O_2 in einzelne Sauerstoffatome gespalten gedacht wird, ist dabei belanglos. In sauerstoffhaltigem Wasser wird man in Rücksicht auf die Gasdichte des Sauerstoffs und das Henrysche Gesetz nur eine minimale Spaltung zulassen, über den Zustand in der Platinoberfläche sind ziemlich auseinander gehende Vorstellungen möglich und wohl auch verbreitet.[2]) Indessen kommt es auch hier nur darauf an, dass man atomistischen Sauerstoff als überhaupt vorhanden und mit allen anderen etwa im sauerstoffbeladenen Platin sonst bestehenden Sauerstoffformen dynamisch so verknüpft ansieht, dass das Potential einer Sauerstoffelektrode durch die Formel

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_O}{C^2_{OH}} \qquad 3)$$

gedeckt wird.

Wir gewinnen dann die frühere Formel für die Wasserstoffsuperoxydelektrode mit Benutzung des Gleichgewichts

$$O_2 + H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + O. \qquad 4)$$

Denn es ist für konstante Werte von molekularem Sauerstoff und Wasser

$$C_{H_2O_2} \cdot C_{O_2} = k,$$

und folglich

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln C^2_{\overline{OH}} C_{H_2O_2} + \text{konst.}$$

Die Beziehung 4) wird im Lichte dieser Betrachtung zur grundlegenden Gleichung aller Oxydationsvorgänge, die durch Luft und Wasser bedingt werden.

Der eingangs angezogene Befund von M. Traube, dass bei kathodischer Polarisation Wasserstoffsuperoxyd entsteht, versteht sich als die Folge eines kontinuierlichen Verbrauchs von atomistischem Sauerstoff an der Platinoberfläche, der durch von links nach rechts ablaufenden Umsatz zufolge Gleichung 4) unter Entstehung von je 1 Mol Wasserstoffsuperoxyd auf 1 Atom verbrauchten Sauerstoff, das ist pro $2F$ ersetzt wird.

Die Autoxydation von Blei durch Luft und Schwefelsäure, die nach Schönbein ein Molekül Wasserstoffsuperoxyd neben einem Molekül Bleisulfat liefert, Moritz Traubes Ergebnis, dass Zink mit lufthaltigem Wasser (bezw. mit Kalilauge und Ätzkalk) auf jedes Mol Zinkhydroxyd 1 Mol Wasserstoffsuperoxyd liefert, stellen sich ebenfalls als notwendige Konsequenz der durch Gleichung 4) gegebenen Beziehung dar. Nur wird hier die O-Konzentration nicht durch kathodische Polarisation, sondern durch die Umsetzungen

$$Pb + O \rightleftarrows PbO \text{ bez. } Zn + O \rightleftarrows ZnO$$

bei jenen niedrigen Werten festgehalten, welche bedingen, dass die in Gleichung 4) dargestellte Reaktion dauernd von links nach rechts fortläuft. Unmittelbar hieran reiht sich Bodländers Feststellung, dass Gold in lufthaltiger Cyankalilösung sich unter Bildung eines Mols Wasserstoffsuperoxyd auf je zwei Valenzgewichte Gold auflöst und es ist von besonderem Interesse, dass die Schwierigkeiten, welche, wie Bodländer in seinem schönen Aufsatze (l. c.) hervorhebt, den geltenden Theorien aus diesem Falle erwachsen, hier gänzlich entfallen. Dass Gold in Cyankaliumlösung dabei den Charakter eines unedlen Metalles bekundet, welches im Gegensatz zu edlen Metallen nur neben einer minimalen O-Konzentration unverändert bleibt, folgt aus der Bedingungsgleichung für eine Goldelektrode in Gegenwart von Sauerstoff

$$\frac{C_O}{C^2_{\overline{OH}}} = \frac{C^2_{\overset{+}{Au}}}{C^2_{Au}},\ C^2_{Au} \cdot C_O = K^1,\ C_{\overline{OH}} \cdot C_{\overset{+}{Au}} = K$$

und somit $(K)^2 = K^1$.

Es ist nun aber K ohne Zweifel eine äusserst geringe Grösse und somit gilt ein Gleiches von K^1.

In den bisher erörterten Fällen wurde von der Vorstellung Gebrauch gemacht, dass eine Konzentration atomistischen Sauerstoffes als potentialbestimmende Grösse der Sauerstoffelektrode betrachtet werden dürfe. Da nun jede wässrige Lösung Hydroxylionen enthält, so ist auch jede Metallelektrode in einer wässrigen Lösung gleichzeitig eine Sauerstoffelektrode mit — ihrer chemischen Natur entsprechend — kleinerer oder grösserer Sauerstoffkonzentration und somit war die gewählte Betrachtungsweise auf Blei, Zink, Gold und ähnliche Metalle ohne weiteres übertragbar.

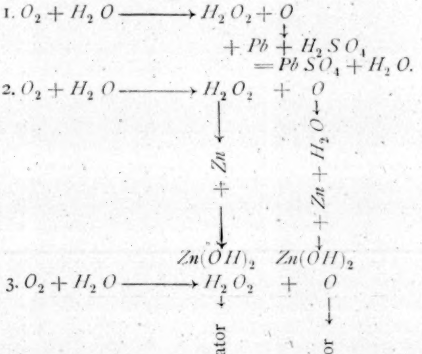
Fasst man die vorausgesetzte Existenz einer winzigen Konzentration an atomistischem Sauerstoff in lufthaltigem Wasser ins Auge, so bieten sich die Manchotschen Fälle (l. c.) der Autoxydation als ein illustratives Beispiel für die Bethätigung der in Gleichung 4) dargestellten Verhältnisse. Manchot hat Oxyanthranol in Antrachinon, Dihydrophenantrenchinon in Phenantrenchinon, Hydrochrysochinon in Chrysochinon, ferner Hydrazotriazol und Hydrazomethyltriazol in ihre Dehydroprodukte verwandelt und dabei stets ein Mol Wasserstoffsuperoxyd auf ein Atom zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffes erhalten. Manchot bediente sich dabei eines Kunstgriffes, den Traube bei der Autoxydation

1) Man vergl. ausser der Abhandlung von Bodländer hierzu besonders Ewan, Z. f. physik. Chem. 16, S. 342 und van t'Hoff ebenda S. 411.

2) Man vergl. Mond, Ramsay, Shields, Z. f. physikal. Chem. 19, S. 25.

des Zinkes anwandte, indem er in Gegenwart von Erdalkalihydroxyd arbeitete (Kalk bei Traube, Bariumhydroxyd bei Manchot). Das entstehende Wasserstoffsuperoxyd setzt sich zu unlöslichem Erdalkalimetallhyperoxyd um und somit bleibt einerseits seine Konzentration in der Lösung gering und hemmt den Fortgang der Autoxydation nicht, andererseits entgeht es weiteren sekundären Veränderungen.

Die früher abgeleiteten drei Oxydationsfälle lassen sich nun an der Hand dreier Beispiele auf Gleichung 4) zurückführen:



Der dritte Fall ist zuvor nach seiner dynamischen Bedingtheit soweit erläutert worden, dass hier nur der Hinweis auf das von M. Traube ermittelte Faktum noch Platz finden möge, dass Eisen in Sodalösung nicht rostet, in welcher es auch durch Wasserstoffsuperoxyd nicht verändert wird, und es ist für den Traubeschen Scharfblick charakteristisch, dass er diese Beziehung zwischen der Beständigkeit gegen Wasserstoffsuperoxyd und der Beständigkeit gegen die oxydierende Wirkung von Luft und Wasser als eine allgemeine Regel behauptet, obwohl ihm, wie zu jener Zeit erklärlich, eine dynamische Vorstellung des Zusammenhanges fern lag.

Soviel ich sehe, bietet derzeit[1]) die chemische Erfahrung über Autoxydationsvorgänge in Gegenwart von Wasser nichts, was dem hier gegebenen Bilde sich nicht fügte.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass Wasserstoffsuperoxyd die Eigenschaft hat, manche organischen Verbindungen in Superoxyde zu verwandeln, und die Entstehung solcher Körper bei der nassen Autoxydation neben Produkten einfacher Oxydation (durch atomistischen Sauerstoff) ist also wohl erklärlich.[1]) Dabei mag dahin gestellt bleiben, ob diese Körper im einzelnen durch einen reversiblen oder irreversiblen Prozess entstehen und ob sie durch innere Umlagerung etwa weitere Veränderungen erleiden.

Ja es könnten auch reversibel entstehende und vergehende Superoxyde auf der linken Seite des Gleichgewichtes gedacht werden

$$O_2 + H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + O$$
$$\downarrow$$
$$M + O_2 \rightleftarrows MO_2,$$

aber soviel ich sehe, verlangt das Beobachtungsmaterial diese Annahme nicht.

Der intime Zusammenhang, welcher dieser Auffassung zufolge zwischen Wasser, Wasserstoffsuperoxyd und Autoxydation besteht, nötigt die trockene Autoxydation als ein Phänomen ganz differenter Art zu betrachten.[2]) Hier haben Engler[3]) mit Wild und Weissberg einerseits, Erdmann und Köthner[4]) andererseits entscheidende Belege dafür beigebracht, dass die Bildung eines Superoxydes nach dem Schema

$$M + O_2 = MO_2$$

möglich ist.

Von qualitativen Daten, welche den wichtigen Unterschied von trockener und nasser Autoxydation kennzeichnen, seien Dixons[5]) Versuche über die Widerstandsfähigkeit trockener Kohlenoxydsauerstoffmischung gegen zündende Einflüsse und M. Traubes schönes Experiment, dass die Kohlenoxydflamme in trockener Luft erlischt, angezogen. Es ist ferner an die Widerstandsfähigkeit zahlreicher unedler Metalle gegen trockene Luft, die schon Traube betont, zu erinnern und auf den fördernden Einfluss zu verweisen, den das Wasser auf die Wasserbildung aus Knallgas, auf die Verbrennung von Schwefel und Phosphor,[6]) schliesslich auf die zahlreichen technologisch so wichtigen Prozesse des Verbleichens und Verschiessens ausübt.

Eine gelegentliche Bemerkung von Engler und Weissberg[7]) legt die Vermutung nahe, dass die durch trockene Autoxydation entstehenden Superoxyde chemisch von jenen verschieden sind, welche durch nasse Autoxydationsprozesse entstehen und damit wäre ein

1) Ob Stoffe wie Triacthylphosphin, welche gleichzeitig die Eigenschaft haben unlöslich in Wasser zu sein und keine Ionen zu liefern nicht bei näheren Studium Komplikationen erkennen lassen, bin ich bemüht zu ermitteln.

1) Diesen Gedanken findet man bereits bei Manchot l. c. im Anschluss an Beobachtungen von Bamberger und Wolffenstein.

2) Man vergl. auch Nef, Ann. der Chemie 298, S. 298.

3) Ber. d. Deutschen chem. Ges. Bd. 30, S. 1669; Bd. 31, S. 3046, 3055; Bd. 33, S. 1090 ff.

4) Ann. der Chemie 294, S. 66.

5) Chem. News 46, S. 151 u. 152.

6) Ewan l. c. S. 343.

7) Ber. d. Deutschen chem. Gesellschaft Bd. 31, S. 3054.

weiterer Hinweis auf die notwendige Scheidung beider Materien gegeben, die nach der hier vertretenen Anschauung eine einfache Begründung findet.

Eine nähere Betrachtung der vorstehenden Darlegungen führt auf die Wahrnehmung einer Lücke, gleichviel ob man vom dynamischen, atomistischen oder experimentellen Standpunkt aus an den Gegenstand herantritt.

Dynamisch folgt aus der Erwägung, dass eine Wasserstoffsuperoxydelektrode auch als eine Sauerstoffelektrode betrachtet werden darf

$$E = -\frac{RT}{2F} ln\, C_{H_2O_2} \cdot C^2_{\bar{OH}} + const. = \frac{RT}{4} ln \frac{C_{O_2}}{C^4_{\bar{OH}}}$$

und somit $C_{O_2} \cdot C^2_{H_2O_2} = const'$.

Dies besagt, dass bei gegebener Sauerstoffkonzentration die Wasserstoffsuperoxydkonzentration nicht mehr eine unabhängige Variable, sondern für den Fall des Gleichgewichtes fest definiert ist.

Denselben Schluss zieht man aus dem von Ostwald oft benutzten Satze, dass zwei Gebilde, wenn sie auf eine Weise im Gleichgewichte sind, es auf alle Weise sind. Zwei Sauerstoffformen O_2 und O können also bei einer gegebenen Wasserkonzentration nur bei einem einzigen Superoxydbetrage im Gleichgewicht sein.

Atomistisch erhebt sich der Einwand, dass unmöglich die Gleichung

$$O_2 + H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + O$$

die einzige Form des Zusammenhanges beider Sauerstoffformen bilden kann, da sonst der Zerfall des Sauerstoffes an die Gegenwart von Wasser geknüpft wäre, was ebenso der Erfahrung über reversible Dissociation von spaltbaren Gebilden durch Hitze zuwiderläuft, wie nach den Grundlagen atomistischer Betrachtung willkürlich erscheint.

Experimentell schliesslich ist von Belang, dass Wasserstoffsuperoxyd von platiniertem oder korrekter von fein verteiltem Platin katalytisch zerlegt wird. Bredig und Müller von Berneck haben diesem Gegenstande, wie eingangs erwähnt, eine eingehende Untersuchung gewidmet und die kinetische Reaktionsgleichung

$$H_2O_2 = H_2O + O \qquad 5)$$

ermittelt. Wenn das Gleichgewicht nach 4) die einzige Form des Zusammenhanges beider Sauerstoffformen wäre, so liesse sich nicht erkennen, woher jener Verlust an freier Energie, der die Triebkraft der Katalyse vorstellt, bei wie immer gewählter Superoxydkonzentration käme. Es würde sich in jedem Falle vielmehr die dem Superoxydgehalt entsprechende Konzentration atomistischen Sauerstoffes herstellen und das System würde damit ohne messbaren Umsatz wieder im Gleichgewicht sein.

Die Beseitigung dieser scheinbaren Unverträglichkeiten bildet die Aufstellung der Beziehung

$$O_2 \rightleftarrows O + O, \qquad 6)$$

die im Gegensatz zu Gleichung 4) als der Zusammenhang der Sauerstoffformen ohne Wasservermittlung bezeichnet werden darf.

Die charakteristische Eigenschaft des fein verteilten Platins, Wasserstoffsuperoxyd zu katalysieren, erscheint nun als die Fähigkeit, die Herstellung des Gleichgewichts 6) ebenso wie die von 4) zu veranlassen und so in Gegenwart einer gegebenen Konzentration an Wasser und molekularem Sauerstoff jede willkürliche Superoxydkonzentration auf den eindeutig definierten Wert zurückfallen zu lassen, welcher ihr im stabilen Gleichgewicht zukommt. Man erkennt sofort, dass dieser Wert durch die Gaskette definiert ist, also für HH-Ionen $^1/_1\, n.$ als Nullmarke bei 1,08 Volt liegt. Die Fähigkeit der Gaskette, umkehrbar zu arbeiten, erscheint damit in einem neuen Lichte, welches auch den doppelten Knickpunkt der Nernst-Glaserschen Zersetzungskurven in einer neuen Art zu verstehen erlaubt. Erkennt man nämlich in der Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu katalysieren, das Merkmal für die Eigenschaft des Platins, beide Sauerstoffformen mit Wasser und Wasserstoffsuperoxyd ins Gleichgewicht zu bringen und erwägt man, dass diese Fähigkeit von der feinen Verteilung des Platins wesentlich abhängt, so wird man an blankem Platin die Sauerstoffentladung bei der Elektrolyse im wesentlichen an einer anderen Stelle suchen als bei platiniertem. Liegt sie hier bei 1,08 Volt, so wird sie dort bei einem höheren Spannungswerte auftreten, weil der Sauerstoff nicht mittels des Gleichgewichtes, sondern unter Verlust an freier Energie austreten muss, indem das Gleichgewicht sich nicht oder sehr mangelhaft herstellt. Das ist, wie man sieht, die traditionelle Ansicht, nur vermehrt um ein Moment, welches den Verlust an freier Energie von 0,6 Volt, den die Erfahrung lehrt, nicht mehr unerklärlich erscheinen lässt, indem die mangelnde Fähigkeit, Superoxyd prompt zu katalysieren, zur Begründung herbeigezogen wird. Es sei daran erinnert, dass Nernst eine abweichende Deutung gegeben hat, indem er O-Ionen, deren Existenz im Wasser Küster vermutet hat, zur Erklärung des Punktes 1,08, OH-Ionen zu der des Punktes 1,68 Volt verwendet. Luther und Ostwald[1]) haben dieser Deutung widersprochen, weil sie voraussetzt, dass die Ionengleichgewichte sich in diesem Falle nur langsam herstellen.

Greifen wir nun auf die Autoxydation zurück, so erscheint deren Gesamtbild unter dem Ge-

1) Zeitschrift für physikal. Chemie 29, S. 181.

sichtspunkte, dass die dem fein verteilten Platin eigene Fähigkeit dort nirgends hervortritt, die Fähigkeit beide Reaktionen

$$O_2 \rightleftarrows O + O$$

$$O_2 + H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + O$$

in gleicher Weise auszulösen. Wenn sich bei trockener Autoxydation Superoxyde bilden, indem der Sauerstoff als Molekül sich anlagert, wenn bei nasser Autoxydation auf jedes Atom verbrauchten Sauerstoffs ein Mol Wasserstoffsuperoxyd entsteht, wenn die trockene Verbrennung von Kohlenoxyd misslingt, so lassen sich alle diese Dinge übereinstimmend als Folgewirkungen des Umstandes verstehen, dass das Gleichgewicht nach 6) sich in diesen Fällen mangels eines Katalysators nicht herstellt und der Vorgang gemäss 4) beherrschend auftritt. Die eigentümliche Schwierigkeit, welchen solche Gleichgewichtsherstellungen bei gewöhnlichen Temperaturen begegnen können, sind allbekannt. Bestehen doch Wasserstoff und Sauerstoff ungestört neben einander, obwohl ihre Vereinigung einen ausserordentlichen Verlust an freier Energie bedingt, und selbst Chlor und Wasserstoff bedürfen zur Vereinigung der auslösenden Wirkung des Lichtes.

Gegenüber früheren Betrachtungen, in denen die Annahme atomistischen Sauerstoffs neben molekularem als prozentisch äusserst geringem, dynamisch äusserst wichtigem Spaltstück gemacht wurde, ergiebt sich nun für die hier vertretene Anschauung folgender Unterschied. Während man früher auf dem Gleichgewicht 6), als dem einzigen Zusammenhang fussend, die Gegenwart von Wasser als Zufälligkeit betrachtete und somit das ungestörte Zustandekommen des Gleichgewichtes nach 6) annehmen musste, wenn man überhaupt Wirkungen atomistischen Sauerstoffs behaupten wollte, fällt hier der Nachdruck auf das Gleichgewicht 4) und wesentliche Vorgänge finden ihre Deutung darin, dass der Vorgang nach 6) ohne geeigneten Katalysator unterbleibt, bezw. verschwindend langsam geschieht.

Es bedarf wohl kaum des erneuten Hinweises, dass im strengen Wortsinn nur ein Gleichgewichtszustand von Wasser, Wasserstoffsuperoxyd und Sauerstoff möglich ist. Die Einzelgleichgewichte 4) und 6) sind scheinbare Gleichgewichte, oder vielleicht richtiger ein kurzer Ausdruck für den Umstand, dass die eine Beziehung vor der anderen den Vorzug eines ausserordentlich viel rascheren Ablaufs besitzt.[1])

Eine abschliessende Betrachtung würde die Berücksichtigung des vorliegenden Materials über die Reaktionskinetik der Autoxydation erheischen. Aber hier sind die experimentellen Ergebnisse, welche wesentlich Ewan gesammelt hat, nicht genügend durchsichtig.

1) Vergl. Bodenstein, Z. f. physik. Chem. Bd. 29, S. 147 ff.

Dass bei nassen Autoxydationen Reaktionsgeschwindigkeiten der ersten Ordnung leicht verständlich sind, ergiebt sich aus der Betrachtung der früher dafür gegebenen Schemata. Bei der trockenen Autoxydation ist die Schwierigkeit erheblich, in den untersuchten Fällen die chemischen Vorgänge zu durchschauen, welche den Zusammenhang der gewählten Variabeln bedingen. Zu betonen ist, dass die Superoxydbildung bei trockener Autoxydation nach der hier vertretenen Anschauung als eine Regel erscheint, welche auf der Erfahrung beruht und sehr wichtig ist, dass aber Ausnahmen davon, bedingt durch Gegenwart eines Katalysators für das Gleichgewicht 6) nicht unmöglich erscheinen.

Es ist von Wichtigkeit hervorzuheben, dass die Frage hier ganz unerörtert bleibt, worauf die eigentümliche Fähigkeit des Platins, die erläuterten katalytischen Wirkungen zu üben, beruht. Bredig und Müller von Berneck haben in ihrer angezogenen Untersuchung die theoretischen Anschaungen beleuchtet, welche darüber in der Litteratur bekannt sind, die Ähnlichkeit und Abweichung, mit welcher diese katalytischen Phänomene bei anderen Substanzen auftreten, in Erweiterung eines älteren Beobachtungsmaterials eingehend erforscht und es sei erneut auf ihre Darlegungen verwiesen. Das hier gewählte Vorgehen charakterisiert sich als eine Umgehung der Frage, die zur Zeit wohl als nicht spruchreif zu bezeichnen ist und deren Erledigung, wie ich zu vermuten wage, die hier erörterten Zusammenhänge in anderem Gewande, aber innerlich gleichartig wird wiedergewinnen lassen. Voraussichtlich wird eine tiefer greifende Betrachtung auch das Ozon in seinen Beziehungen zu Sauerstoff, Wasser und Wasserstoffsuperoxyd und eventuell die Beobachtungen von Berthelot und Bach[1]) über höhere Wasserstoffsuperoxyde mit berücksichtigen müssen.

Von der experimentellen Seite her habe ich seit längerer Zeit die Frage nach den Wasserstoffsuperoxydpotentialen verfolgt, zuerst in Gemeinschaft mit Herrn Victor Rodt, sodann als dieser verhindert war sich dem Gegenstand weiter zu widmen, gemeinsam mit Herrn Dr. Bran, und wir werden an anderer Stelle das Beobachtungsmaterial mitteilen.

Hier sei nur angegeben, dass die Beziehung

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln C^2_{\mathrm{OH}} \cdot C_{\mathrm{H_2O_2}} + const$$

nach den früheren Darlegungen für platiniertes Platin den Charakter eines Grenzgesetzes besitzt. Denn diese Formel wird den Vorgang nur dort beherrschen, wo das Gleichgewicht nach 4) ausschliesslich regiert und diese Bedingung ist am platinierten Platin niemals erfüllt. Die Annäherung wird um so vollständiger sein, je mehr die Ge-

1) Bach, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 33, S. 1506.

schwindigkeit von 4) gegen die von Gleichung 6) vorwiegt. Die Beobachtung lehrt, dass bei Konzentrationen $> 0{,}5\%$ H_2O_2 der Abfall des Potentials in schwefelsaurer Lösung bei steigenden Zusätzen von Wasserstoffsuperoxyd rasch kleiner und bald unmerklich wird. Diese Abweichung lässt sich verstehen als die Folge von Sauerstoffübersättigungen in der Platinoberfläche, welche als Folge der intensiven Katalyse auftreten. Die Elektrode ist bei diesen Konzentrationen in einen Schleier von Gasblasen gehüllt. Bei Konzentrationen von $< 0{,}0003\%$ misslingt es, das Platinpotential auf den Betrag zu drücken, welcher der Formel entsprechen würde. Am oberen wie am unteren Ende der Kurve beobachtet man also eine Krümmung im gleichen Sinne und es kommt vor, dass das Verdünnungsgebiet, in welchem der Logarithmus der Superoxydkonzentration mit den Potentialwerten durch die erwartete Gerade verknüpft ist, auf ein Minimum zusammenschrumpft. Aber andererseits hat sich in zahlreichen Fällen diese Gerade mit der durch die Formel definierten Neigung in einem Intervall von ca. 0,04 Volt ergeben, sodass angesichts der besonderen Schwierigkeit, welche Wasserstoffsuperoxydelektroden der Messung bieten, befriedigende Übereinstimmung erzielt scheint.

Karlsruhe, Chem.-techn. Institut der Hochschule, 9. Juni 1900.

(Eingegangen 11. Juni 1900.)

ZUSAMMENFASSENDE BEARBEITUNGEN.

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über die flüssigen Krystalle.

Von Rudolf Schenck.

(Schluss.)

Die Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten sind seiner Zeit von mir unternommen worden in der Hoffnung, dass sie sich als ein brauchbares Material erweisen würden, um einige allgemeine Fragen, welche den krystallinischen Zustand betreffen, zu lösen. Sie gestatten ja die Anwendung all der Untersuchungsmethoden, welche wir sonst bei Flüssigkeiten benutzen. Die Starrheit der festen Krystalle und die Schwierigkeit ihrer Behandlung trägt die Schuld daran, dass wir bezüglich vieler Fragen über den krystallinischen Zustand noch völlig im Unklaren sind.

Spekulationen über das Molekulargewicht der Stoffe im krystallisierten Zustand haben von jeher Chemiker und Krystallographen beschäftigt. Lange Zeit war die Annahme verbreitet, dass die Moleküle, aus denen die Krystalle sich aufbauen, komplizierte Aggregate von chemischen Molekülen seien. Dieser Glaube ist sehr erschüttert worden durch die Untersuchungen F. W. Küsters über isomorphe Mischungen.

Van t'Hoff sieht die isomorphen Mischungen an als feste Lösungen. Unter dieser Voraussetzung lassen sich die Lösungsgesetze und die Gesetze der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln auf die Gemische anwenden, und es wird so der Schluss auf das Molekulargewicht der einen Komponente, welche als gelöster Körper betrachtet werden kann, ermöglicht. Andererseits muss man annehmen, dass die Rolle, welche die Komponenten beim Aufbau der Mischkrystalle spielen, die gleiche ist. Auf diese Weise also könnte man einen Einblick in den molekularen Aufbau der Krystalle gewinnen.

Die Messungen ergaben nun, dass das Molekulargewicht im krystallisierten Zustande von dem im flüssigen und gasförmigen nicht wesentlich verschieden ist, dass es nicht grösser zu sein braucht als in diesen Zuständen.

Es handelte sich aber bei diesen Resultaten um Schlüsse aus einer Annahme, welche nicht ohne Anfechtung geblieben ist. Die Untersuchung einheitlicher krystallisierter Körper war nicht möglich.

Die Untersuchung der flüssigen Krystalle bot Aussicht auf Erfolg. Das Molekulargewicht einer grossen Reihe von Stoffen im flüssigen Aggregatzustand ist von Eötvös und vor allem von Ramsay und Shields untersucht worden. Sie bedienten sich dabei einer Methode, welche eng mit der Van der Vaalsschen Theorie der übereinstimmenden Zustände zusammenhängt. Sie beruht auf der Thatsache, dass der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie für die meisten Flüssigkeiten eine konstante Grösse ist. Bezeichnen wir mit γ die Oberflächenspannung, mit M das Molekulargewicht, mit t die Beobachtungstemperatur, mit v das spezifische Volumen, so wird der Temperaturkoeffizient

$$h = \frac{\gamma_1 (M.v_1)^{\frac{2}{3}} - \gamma_2 (M.v_2)^{\frac{2}{3}}}{t_2 - t_1}.$$

Es ist für normale Flüssigkeiten ungefähr 2,12, d. h. die molekulare Oberflächenenergie nimmt pro Grad Temperatur um 2,12 Erg. ab. Die Abweichung von diesem Werte giebt ein Mass für den Grad der Assoziation bei Flüssigkeiten.

Die direkte Übertragung dieser Methode auf die krystallinischen Flüssigkeiten ist nun nicht zulässig, ich[1]) habe aber die molekularen Oberflächenenergien und ihre Temperaturkoeffizienten bestimmt und sie verglichen mit den entsprechenden Werten der isotropen Schmelzflüsse, welche bei höheren Temperaturen aus den flüssigen Krystallen entstehen. Da die Werte dieser Grössen in den beiden Zuständen nicht wesentlich von einander verschieden sind, so scheint mir der Schluss berechtigt zu sein, dass das Molekulargewicht im krystallinisch flüssigen von dem im isotrop flüssigen Zustand ebenfalls nur wenig verschieden ist.

Die molekularen Oberflächenenergien sind berechnet aus der Oberflächenspannung γ, welche aus der kapillaren Steighöhe ermittelt wurde, die erhaltenen Resultate sind die folgenden.

		t	$\gamma . (Mv)^{\frac{2}{3}}$	h
p-Azoxyanisol	flüss. Kryst.	116,3	1409	2,18
		133,3	1372	
	isotrope Flüssigkeit	135,1	1370	2,39
		153,3	1327	
p-Azoxyphenetol	flüss. Kryst.	134,9	1252	2,38
		165,1	1180	
	isotrope Flüssigkeit	169,4	1174	2,43
		183,8	1139	
Cholesterylbenzoat.	flüss. Kryst.	147,4	1479	0,068
		177,2	1477	
	isotrope Flüssigkeit	181,4	1477	1,551.
		210,2	1435	

Das *p*-Azoxyanisol und das *p*-Azoxyphenetol würden danach einfaches Molekulargewicht im krystallinisch flüssigen Zustand besitzen, die Moleküle vom Cholesterylbenzoat sind entschieden assoziiert, die flüssigen Krystalle sogar sehr beträchtlich.

Wir erhalten auf diesem Wege der Molekulargewichtsbestimmung also ähnliche Resultate wie F. W. Küster, die Moleküle der krystallisierten Stoffe brauchen nicht notwendig komplizierter zu sein als die der Flüssigkeiten und Gase.

Die flüssigen Krystalle des Cholesterylbenzoats haben stark assoziierte Moleküle, der Temperaturkoeffizient ist sehr klein, die molekulare Oberflächenenergie also für alle Temperaturen eine nahezu konstante Grösse. Es lässt sich hieraus die merkwürdige Eigentümlichkeit des krystallinisch-flüssigen Cholesterylbenzoats, mit steigender Temperatur eine Zunahme der kapillaren Steighöhe zu zeigen, erklären. Es ist nämlich bei sehr grosser Assoziation

$$\gamma . (M . v)^{\frac{2}{3}} = \text{konst.} = 0{,}5 . g . r . M^{\frac{2}{3}} . h . s^{\frac{1}{3}},$$

es bedeutet

g die Beschleunigung der Schwere,
r den Radius der Kapillare,
M das Molekulargewicht der Substanz,
h die kapillare Steighöhe,
s die Dichte der Flüssigkeit,

ausser h und s bleiben alle Grössen bei Temperaturänderungen konstant, die Dichte nimmt mit steigender Temperatur ab, die Folge davon ist, dass, damit der Gleichung genügt wird, h mit zunehmender Temperatur wächst.

Wir haben schon oben die Frage nach dem Wesen der isomorphen Mischungen krystallisierter Stoffe berührt. Darf man sie als Lösungen auffassen, der Van t'Hoffschen Auffassung entsprechend, oder haben die Lösungsgesetze hier keine Giltigkeit? Die letztere Ansicht ist namentlich von Bodländer vertreten worden.

Aus dem flüssig-isomorphen Krystallgemisch *p*-Azoxyanisol — *p*-Azoxyphenetol haben Fr. Schneider[1]) und ich den Beweis für die Richtigkeit der Van t'Hoffschen Auffassung erbringen können. Da wir annehmen, dass sich die festen Krystalle nur durch den Grad ihrer Zähigkeit von den flüssigen unterscheiden, so ist es sehr wahrscheinlich, dass auch die isomorphen Mischungen fester Krystalle als Lösungen anzusehen sind.

Der Beweis wurde in folgender Weise geführt. Die flüssigen Krystalle des *p*-Azoxyanisols vermögen fremde Stoffe, z. B. Thymol aufzulösen, durch diesen Zusatz wird der Erstarrungspunkt, die Übergangstemperatur aus dem festen in die flüssigen Krystalle herabgedrückt. Die Depressionskonstante für 1 g Molekulargewicht, welches in 100 g *p*-Azoxyanisol gelöst ist, lässt sich daraus berechnen; aus ihr kann man nach der Van t'Hoffschen Beziehung

$$\Delta = 0{,}02 \, \frac{T^2}{q},$$

die Erstarrungswärme ermitteln. Hulett hat dies gethan und 29 Calorien für diese Grösse gefunden. Auch die Auflösung von *p*-Azoxyphenetol in *p*-Azoxyanisol bedingt eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes und da die Krystallformen der beiden Azoxykörper im festen Zustande verschieden sind, so ist die Bildung fester isomorpher Mischungen ziemlich unwahrscheinlich. Die Depression ist angenähert dem Zusatz von Azoxyphenetol proportional, die Konstante beträgt 97,4 und es berechnet sich hieraus die Erstarrungswärme zu 31,2 Calorien, sie stimmt also mit dem Hulettschen Wert angenähert überein. Die unter Zugrundelegung der Theorie der Lösungen berechneten Werte wurden mit den kalorimetrischen Messungen der Grösse verglichen. Mit Hilfe des Eiskalorimeters ermittelten wir die

1) Z. f. phys. Chem. 25, 344.

1) Z. f. phys. Chemie 29, 546.

Erstarrungswärme 29.84 Calorien. Sie kommt dem kryoskopisch ermittelten Werte so nahe, dass der Schluss berechtigt ist, die flüssig isomorphen Gemische *p*-Azoxyanisol — *p*-Azoxyphenetol sind als Lösungen anzusehen.

Ein weiteres Problem von allgemeinerer Bedeutung lässt sich mit Hilfe der flüssigen Krystalle sehr gut behandeln, die Beziehung der beiden Arten der Dimorphie zueinander.

Die Zahl der Körper, welche in zwei krystallisierten Modifikationen aufzutreten vermögen, ist sehr gross, wir können die dimorphen Stoffe in zwei Gruppen einteilen, welche scharf von einander unterschieden sind.

Ein bekannter Vertreter der einen Gruppe ist der Schwefel, man kennt ihn in verschiedenen Krystallformen, von denen die monokline und die rhombische die bekanntesten sind. Aus dem Schmelzfluss krystallisiert die monokline heraus, sie geht aber bei Zimmertemperatur allmählich in die rhombische über. Bei der Temperatur des siedenden Wassers dagegen verwandeln sich die rhombischen Krystalle in ein Aggregat von monoklinen. Zwischen diesen beiden Temperaturgrenzen liegt ein Punkt, bei welchem monokliner und rhombischer Schwefel ruhig neben einander liegen können, ohne dass eine Umwandlung in dem einen oder andern Sinne vor sich geht. Diesen Gleichgewichtspunkt pflegt man als Umwandlungspunkt zu bezeichnen, oberhalb desselben erfolgt Übergang aus dem rhombischen in den monoklinen, unterhalb Übergang aus dem monoklinen in den rhombischen Zustand. Durch Erwärmen über oder Abkühlen unter diesen Umwandlungspunkt kann man also willkürlich die eine oder die andere Modifikation erhalten. Dimorphe Körper, welche diese Erscheinungen zeigen, pflegt man nach O. Lehmann als enantiotrope zu bezeichnen.

Es existiert noch eine zweite Gruppe von dimorphen Substanzen, sie tritt uns fast noch häufiger entgegen als die erste. Bei ihnen fehlt der Umwandlungspunkt und die Umwandlung erfolgt nur in einem Sinne, für alle Temperaturen ist die eine Form die stabile, die andere die labile, erhitzt man sie höher, so schmelzen sie. Jede Modifikation hat ihren eigenen Schmelzpunkt und es liegt der der labilen stets tiefer als der der stabilen. Am Benzophenon wurde diese Art der Dimorphie zuerst beobachtet durch Zincke und sie hat sich später bei vielen organischen Substanzen wiedergefunden. Zu dieser Art von dimorphen Substanzen gehört z. B. auch der kohlensaure Kalk in seinen beiden Formen Kalkspat und Arragonit.

Enantiotrop und monotrop dimorphe Körper sind nicht wesensverschieden von einander. Ostwald hat zuerst die Ansicht ausgesprochen, dass der Unterschied lediglich bedingt werde durch die Lage des Umwandlungspunktes zu den Schmelzpunkten. Liegt er unterhalb, so bekommen wir enantiotrope, liegt er oberhalb, so bekommen wir monotrop dimorphe Formen. Alle Mittel, welche geeignet sind, die gegenseitige Lage dieser Punkte zu verschieben, sind auch geeignet zu einer Überführung der beiden Arten der Dimorphie ineinander. So sind z. B. kürzlich durch Tammann derartige Überführungen durch sehr starke Drucke erreicht worden.

Bei dem *p*-Azoxyanisol stehen die feste krystallisierte und die flüssig krystallinische Form zu einander in dem Verhältnis enantiotroper Modifikationen. Fr. Schneider[1]) und ich haben nun gezeigt, dass sich durch starke Zusätze zu dem isotropen Schmelzfluss der Übergangspunkt des krystallinisch flüssigen in die isotrop flüssige Schmelze, der „Schmelzpunkt" der flüssigen Krystalle unter den Erstarrungspunkt, dem „Umwandlungspunkt" dimorpher Körper entsprechend, herabdrücken lässt. Die Erscheinungen, welche man unter diesen Umständen beobachtet, entsprechen ganz denen bei monotropen Körpern. Beim Abkühlen scheiden sich aus dem Schmelzfluss zunächst nicht, wie man das bei der reinen Substanz und bei kleinen Zusätzen beobachtet, flüssige Krystalle ab, sondern feste Krystalle. Beim vorsichtigen Abkühlen unter den Abscheidungspunkt der festen Krystalle lässt sich, wenn man starkes Rühren und die Gegenwart von festen Krystallkeimen vermeidet, aus der isotropen Schmelze auch die trübe, krystallinisch flüssige Form gewinnen, sie geht aber bald, namentlich in Berührung mit einem festen Kryställchen, ihrer ganzen Menge nach in den festen Zustand über. Ihr Abscheidungspunkt liegt unter dem der festen Krystalle, sie ist ja jetzt labil geworden.

Durch Verlegung der Schmelzpunkte unter den Umwandlungspunkt lässt sich also eine Überführung enantiotroper in monotrope Modifikationen bewerkstelligen. Die enorme Grösse der Schmelzpunktsdepression bei den flüssigen Krystallen macht diese Überführung sehr leicht.

Übrigens giebt es auch natürliche monotrope Körper, bei denen flüssige Krystalle auftreten neben festen und zwar als labile Modifikation. Ein solcher Stoff ist das Cholesterylacetat, man kann sich davon leicht mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes überzeugen. Der Schmelzpunkt der stabilen festen Form liegt bei 133°, der der labilen flüssigen Krystalle ist nicht scharf zu bestimmen, doch liegt er zwischen 90 und 100°.

Das sind einige Probleme, welche sich mit

1) Z. f. phys. Chem. 29, 550.

Hilfe der flüssigen Krystalle in relativ leichter Weise haben behandeln lassen. Vielleicht ist es möglich, mit ihrer Hilfe dereinst noch weitere Aufschlüsse über das Wesen des krystallisierten Aggregatzustandes zu gewinnen.

Marburg i. H.

(Eingegangen 22. Mai 1900.)

BESPRECHUNGEN.

R. Abegg und W. Herz. Chemisches Praktikum. Experimentelle Einführung in präparative und analytische Arbeiten auf physikalisch-chemischer Grundlage. Göttingen, Vandenhoek & Ruprecht, 1900. Preis gebd. M. 3.60.

„— — — wenn erst das erste für den unmittelbaren Unterrichtszweck bestimmte analytische Lehrbuch in diesem Sinne geschrieben sein wird, was hoffentlich nun nicht lange mehr dauert, — — —", so schreibt Ostwald 1897 in der Vorrede zur 2. Auflage seiner „wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie".

Dieses erste auf modern physikalisch-chemischer Grundlage aufgebaute Lehrbuch liegt in dem „Chemischen Praktikum" von Abegg und Herz vor.

Nur eine möglichst frühzeitige Einführung der neuen einheitlichen Gesichtspunkte vermag dem Anfänger in der analytischen Chemie den notwendigen Überblick über die sonst erdrückende Fülle von Einzelthatsachen zu verschaffen und die reine Gedächtnisarbeit zu erleichtern. Auf Grund dieser durch praktische Erfahrungen gewonnenen Überzeugung haben die Verfasser von der Dissoziationstheorie und dem Massenwirkungsgesetz den umfassendsten Gebrauch gemacht.

Beginnend mit einer Anzahl einfachster präparativer Aufgaben bringt das Buch alsdann kurz die theoretischen Grundlagen der Analyse, sowie die speziellen Reaktionen der Anionen- und Kationenbildner, worauf schliesslich die Tabellen für die praktische Ausführung der Analysen folgen. Während sich der Analysengang für die Basen wesentlich dem der Wallachschen Tabellen anschliesst, tritt als neu ein systematischer Analysengang auch für die Bestimmung der Säuren hinzu. Ein beigegebenes Formular gestattet ausserdem dem Praktikanten, sich selbst eine tabellarische Übersicht der analytischen Reaktionen aufzustellen. Bei der für einen speziell dem Laboratoriumsgebrauch dienenden Leitfaden gebotenen Kürze ist der mündlichen Belehrung seitens des Lehrers noch ein weites Feld geboten.

Möge dem „Chemischen Praktikum" ein möglichst grosser Wirkungskreis beschieden sein!

E. Bose.

A. F. Holleman. Lehrbuch der anorganischen Chemie. In Gemeinschaft mit dem Verfasser herausgegeben von W. Manchot. Leipzig, Veit & Co., 1900. Preis M. 10.—.

Trotz der vielen existierenden Lehrbücher der anorganischen Chemie ist ein nicht zum mindesten von unseren Studenten tief empfundenes Bedürfnis ein solches Buch, welches die neuen Errungenschaften der physikalischen Chemie mit dem lange bekannten Thatsachenmaterial der anorganischen Chemie älterer Jahre zu einem lebendigen Ganzen vereinigt. Diese ebenso schwierige wie lohnende Aufgabe hat der Verfasser in einer Weise gelöst, die alle bisherigen Werke in den Schatten stellt. Sowohl das rein chemische wie das physikalisch-chemische Material zeichnet sich durch eine sachgemässe Auswahl und absolute Zuverlässigkeit aus. Die theoretischen Abschnitte fügen sich stets dort ein, wo die Abhandlung der rein chemischen Thatsachen geeignete Belege liefert, wie dies für den Lehrgang am geeignetsten erscheint. Andererseits erlaubt die gute Registrierung dieser Abschnitte, sich auch im Zusammenhange über rein theoretische Fragen zu orientieren.

Der rein chemische Teil ist den Gruppen des natürlichen Elementensystems gemäss angeordnet, was einerseits eine leichte Orientierung gestattet, andererseits dem Verfasser zu vielerlei interessanten Zusammenfassungen und Vergleichen Anlass giebt, die auch diesen Teil des Buches beträchtlich über das Niveau seiner weniger modernen Genossen erhebt.

Das Werk ist gleichzeitig die Verkörperung einer — nach dem Urteil des Referenten — vollkommenen chemischen Bildung, wie ein Beleg für die hervorragende Tüchtigkeit der modernen holländischen Chemikerschule, welcher es entstammt. Einer ausdrücklichen Empfehlung bedarf es nicht.

R. A.

Personalien.

Das Institut de France ernannte den ord. Professor der theoretischen Physik Hofrat Dr. Boltzmann in Wien zum korrespondierenden Mitglied.

Professor Reinhold Hoppe, Dozent für Mathematik und Philosophie an der Universität Berlin ist im Alter von 84 Jahren gestorben.

Für die Redaktion verantwortlich Dr. H. Th. Simon in Frankfurt a. M. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.